

(Translation)

**PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT**

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

**Date of Application:** February 5, 2003

**Application Number:** Japanese Patent Application  
No. 2003-028528

**Applicant(s):** SHARP KABUSHIKI KAISHA

December 11, 2003

**Commissioner,  
Patent Office**

**Yasuo IMAI (seal)**

**Certificate No. 2003-3103118**



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月   5 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 2 8 5 2 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 0 2 8 5 2 8 ]

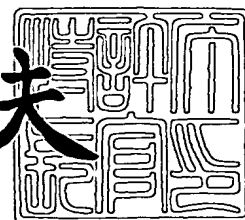
出   願   人            シャープ株式会社  
Applicant(s):

7

2 0 0 3 年 1 2 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 3 1 1 8



【書類名】 特許願

【整理番号】 02J05066

【提出日】 平成15年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 現像剤製造方法、現像剤製造装置、及び現像剤

【請求項の数】 8

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 仲野 真一

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 芝井 康博

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

    【氏名】 紀川 敬一

【特許出願人】

    【識別番号】 000005049

    【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100091096

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 平木 祐輔

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 015244

    【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0208702

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 現像剤製造方法、現像剤製造装置、及び現像剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴とする現像剤の製造方法で、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とする現像剤の製造方法。

【請求項 2】 少なくとも反応容器と噴出機構及びそれらの接続機構からなり、結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることでトナーを製造する製造装置において、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とする現像剤製造装置。

【請求項 3】 前記現像剤材料担持体は、複数枚のメッシュにより構成されていることを特徴とする請求項 2 記載の現像剤製造装置。

【請求項 4】 前記現像剤材料担持体は攪拌機構を内部に取り込む構造になっていることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の現像剤製造装置。

【請求項 5】 前記現像剤材料担持体は攪拌機構と共に回転することを特徴とする請求項 2 ないし 4 に記載の現像剤製造装置。

【請求項 6】 前記現像剤材料担持体は攪拌機の回転方向に対して、逆回転していることを特徴とする請求項 2 ないし 5 に記載の現像剤製造装置。

【請求項 7】 前記現像剤材料担持体が攪拌機構を兼ね備えることを特徴とする請求項 2 ないし 6 に記載の現像剤製造装置。

【請求項 8】 請求項 1 の製造方法により作製されていることを特徴とする現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明が属する技術分野】

本発明は、電子写真プロセスやイオンフロー方式により、像担持体上に形成された静電潜像を現像するための現像剤、その製造方法、及び製造装置に関わるものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

レーザープリンター、LED (Light Emitting Diode) プリンターやデジタル複写機の電子写真方式を用いた画像形成装置は、感光体表面を一様に帯電させ、画像情報に対してレーザービームやLED等により光照射して所望の静電潜像を形成し、現像部により、この静電潜像を現像剤によって可視化して可視画像を形成し、これを記録材に固定して画像を得るものである。

【0 0 0 3】

近年、画像形成装置に対する小型化の要求はますます高まってきている。電子写真方式の画像形成装置においては、小型化を達成する上で、画像形成装置中における現像剤の占める割合がかなり大きい。特に、近年のネットワーク環境においては、複数の人間が1台の画像形成装置を使用し、その印字量も膨大であるため、使用者の使い勝手の良さを配慮した場合、現像剤を大容量にて内蔵する必要がある。

【0 0 0 4】

近年、カラー画像出力に対する要求も増加しており、カラー画像形成装置では、3色または4色の現像剤を使用するため、現像剤の占める容積は画像形成装置中において、より大きなものとなる。更には、カラー画像の場合、多色の重ね合わせにより色再現を行うが、このとき、記録材（例えば紙やOHPシート等）上の現像剤量が多くなり、これを熱定着させる場合、モノクロ画像に比べて、多量の熱量を必要とするため、定着部の大型化が必要となる。

## 【0005】

また、現像剤の製造方法については、より省エネルギーで、環境に対する影響の小さい手法が要求されている。現在の現像剤の製造方法としては、従来からの熔融混練粉碎法や、近年では液体溶媒中での重合法（懸濁法、乳化法、分散法、等）によるものが主流である。

## 【0006】

例えば、乾式現像法に用いられる現像剤は熱可塑性樹脂（結着樹脂）、顔料（着色剤）、離型剤などを主成分とし、これに必要な応じて、磁性粉、帯電荷制御剤、流動性向上剤などを添加して製造される。そして、これらの現像剤の製造方法としては、原料を全て一度に混合して混練機などにより加熱、熔融、分散を行い均一な組成物とした後、これを冷却して、粉碎、分級することにより体積平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  程度の現像剤を製造する方法が一般的に採用されている。

## 【0007】

特にカラー画像の形成に用いられる電子写真用カラー現像剤は、一般に、バインダー樹脂中に各種の有彩色顔料を分散含有させて構成される。この場合、使用する現像剤に要求される性能は、黒色画像を得る場合に比べ厳しいものとなる。即ち、現像剤としては、衝撃や湿度等の外的要因に対する機械的電氣的安定性に加え、適正な色彩の発現（着色度）やオーバーヘッドプロジェクター（OHP）に用いたときの光透過性（透明性）が必要となる。

## 【0008】

着色剤として顔料を用いるものとしては、下記特許文献1等に記載のものがあ  
る。しかしながら、顔料系のカラー現像剤は耐光性については優れているものの、反面、結着樹脂に対する顔料の分散性が悪いため、着色度（発色性）や透明性が劣るという問題がある。

## 【0009】

結着樹脂に対する顔料の分散性を向上する方法としては、

(1) バインダー樹脂としてポリエステル樹脂（樹脂A）を用い、当該樹脂Aよりも高い分子量のポリエステル樹脂（樹脂B）により顔料をあらかじめ被覆し、この被覆された顔料を樹脂A中に分散させてカラー現像剤を得る技術（特許文献

2)。

(2) 樹脂と顔料用樹脂とを熔融混練して得られる加工顔料が結着樹脂中に分散含有されてなり、前記顔料用樹脂の重量平均分子量が前記結着樹脂の重量平均分子量よりも小さく、前記結着樹脂の重量平均分子量が10万以上であることを特徴とするカラー現像剤(特許文献3)。

(3) 結着樹脂と顔料の混合物をあらかじめ有機溶剤と共に結着樹脂の熔融温度よりも低い温度で1段目の混練を行い、さらに結着樹脂、帯電制御剤を加えて2段目の加熱熔融混練してカラー現像剤を得る技術(特許文献4)。

(4) 現像剤に用いられる顔料において、現像剤の主構成成分である結着樹脂よりも融点が低く、かつ熔融粘度の小さな低分子物質を吸油(吸収)させた現像剤用顔料であり、低分子物質の吸油量が50g(／顔料100g)以上、顔料に対する低分子物質の吸油率が飽和吸油量の100～300%である。低分子物質の融点+20℃における熔融粘度が0.1Pa・s以下である。又、これらによる現像剤顔料の前処理方法、現像剤さらには現像剤の製造方法(特許文献5)、等が提案されている。

#### 【0010】

しかしながら、前記特許文献2～5に記載の方法でも、いずれも十分な顔料の分散は得られず、着色度、透明性が劣っているのが現状である。さらに、モノクロ用の黒現像剤においては、黒色着色剤としてカーボン7～15重量部を用いるのが通常であり、その製造方法は、混練前にカーボンの粉体を他の原材料と混合した後、熔融混練する方法が一般的である。黒現像剤はカラー現像剤と違い、透明性は要求されないため、着色度を上げるためにはカーボン量を増加するという方法が採用される。しかしながら、この導電性のカーボンを増加することは、現像剤の体積固有抵抗値を低下することになるため、帯電量の安定上好ましくない。したがって、カーボンは十分に分散させて、現像剤の体積固有抵抗値を高くする必要がある。

#### 【0011】

カーボンの分散を向上させる方法としては、前記カラー現像剤のような2段混練はコスト高になるため行われず、(5)混練時の処理量を下げる方法が一般的



であるが、その他、（６）混練時の樹脂温度を下げる方法や、（７）混練後の圧延冷却方法を規定するものが提案されている。しかしながら、（５）、（６）、（７）は、いずれも処理量が少なくなるためコストが高くなるという問題がある。

**【 0 0 1 2 】****【特許文献 1】**

特開昭 4 9 - 4 6 9 5 1 号公報

**【特許文献 2】**

特開昭 6 2 - 2 8 0 7 5 5 号公報

**【特許文献 3】**

特開平 2 - 6 6 5 6 1 号公報

**【特許文献 4】**

特開平 9 - 1 0 1 6 3 2 号公報

**【特許文献 5】**

特開 2 0 0 0 - 8 1 7 3 6 号公報

**【特許文献 6】**

特開 2 0 0 1 - 3 1 2 0 9 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 8 - 1 4 1 3 0 6 号公報

**【 0 0 1 3 】****【発明が解決しようとする課題】**

上記特許文献 7 には、超臨界流体や液体を用いて固体物質（例えば天然物質、セラミック）より所定の物質を抽出する半径方向流れ流体抽出方法及び装置に関する技術が開示されている。しかしながら特許文献 7 に開示の技術は、抽出時間を短縮させるには不十分であり、いずれも処理量が少なくなるためコストが高くなるという問題がある。

**【 0 0 1 4 】**

本発明は、このような事情に鑑み、被処理物の充填操作及び取り出し操作を簡単にし、かつ、デッドスペースを削減して処理量を増加できる流体抽出方法及び

装置を提供することを目的とする。

#### 【0 0 1 5】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究した結果、超臨界流体あるいは亜臨界流体を利用するトナー製造方法及び製造装置において、反応容器内に特定の現像剤材料担持体を設けることによって上記課題が解決されることを見出した。

#### 【0 0 1 6】

第 1 に、本発明は、結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴とする現像剤の製造方法で、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とする現像剤の製造方法である。

#### 【0 0 1 7】

本発明の背景となる技術は、少なくとも、結着樹脂成分を超臨界流体あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記結着樹脂成分の溶解度を低下させて、上記結着樹脂成分を粒子状に析出させることで、粒子状に析出した結着樹脂成分内に着色剤成分が分散した現像剤を作製する方法である。適切な現像剤材料の補給を行わずに結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子上に析出させる現像剤製造法では、組成の均一でない現像剤を生成することがある。例えば、ある現像剤は過剰の樹脂成分を含有し、他の現像剤は少なすぎる樹脂成分を含有していることがある。よって現像剤成分の均等な投入量が必要となる。

#### 【0 0 1 8】

これに対して、本発明によれば、以下のような作用・効果が生まれる。即ち、

少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するフィルタからなる現像剤材料担持体を有することで、不溶成分を捕捉することにより、溶解成分のみを反応容器内の超臨界流体あるいは亜臨界流体中に分散させることにより、疎粒の発生を防ぐことができ、所望の形状を有する粒子を生成することが可能である。

#### 【0019】

第2に、本発明は、少なくとも反応容器と噴出機構及びそれらの接続機構からなり、結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることでトナーを製造する製造装置において、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とする現像剤製造装置である。

#### 【0020】

前記現像剤材料担持体は、複数枚のメッシュにより構成されていることが好ましい。前記現像剤材料担持体は、メッシュにより構成されていることで、より均一な状態で溶出することから所望の粒子径をもつ現像剤を得ることが可能である。

#### 【0021】

前記現像剤材料担持体は攪拌機構を内部に取り込む構造になっていることが好ましい。前記現像剤材料担持体は攪拌機構を内部に取り込む構造になっていることで、超臨界流体あるいは亜臨界流体に対する現像剤材料の溶解速度をアップさせ、生産効率を上げることが可能である。

#### 【0022】

前記現像剤材料担持体は攪拌機構と共に回転することが好ましい。前記現像剤材料担持体は攪拌機構と共に回転することで、超臨界流体あるいは亜臨界流体の対流が活性化され、現像剤材料の超臨界流体あるいは亜臨界流体に対する溶解速

度が向上し、また、疎粒の通過を抑制することが可能である。

#### 【 0 0 2 3 】

前記現像剤材料担持体は攪拌機の回転方向に対して、逆回転していることが好ましい。前記現像剤材料担持体は攪拌機の回転方向に対して、逆回転していることで、超臨界流体と現像剤材料の接触頻度を多くすることにより、溶解速度をアップさせることが可能である。

#### 【 0 0 2 4 】

前記現像剤材料担持体が攪拌機構を兼ね備えることが好ましい。前記現像剤材料担持体を攪拌機構とすることで、反応容器内の部品点数をへらすことにより、コンタミ等の影響を防ぐことが可能である。

#### 【 0 0 2 5 】

第 3 に、本発明は、上記の製造方法または製造装置により作製されていることを特徴とする静電荷現像用現像剤である。

#### 【 0 0 2 6 】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の方法は、結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させる方法である。

#### 【 0 0 2 7 】

物質の温度・圧力をある一定条件（臨界点）以上に設定すると、気相と液相との密度が等しい状態の流体となり、この臨界点近傍以上の温度・圧力下での流体が超臨界流体と呼ばれている。また、超臨界点未満であっても、臨界点に近い条件でも超臨界流体に近い状態となり、このような流体を亜臨界流体と呼ぶ。

#### 【 0 0 2 8 】

超臨界流体あるいは亜臨界流体（以下の、超臨界流体の記載では、特に断らないかぎり亜臨界流体も含むものとする）中では、気体の性質と液体の性質が共に現れる。例えば、密度は液体に近く（気体の数 1 0 0 倍程度）、粘度は気体に近く（液体の 1 / 1 0 ないし 1 / 1 0 0 程度）、拡散係数も液体の 1 / 1 0 ないし

1/100 程度、熱伝導度は液体に近い（気体の 100 倍程度）とすることができる。

#### 【0029】

超臨界流体は、一般的に非常に物を溶かす力が大きく、温度・圧力の変化により物質の溶解力を大幅に変化させることができる性質を有している。これは、反応溶媒や抽出溶媒としては非常に優れたものであり、近年、物質の分離・抽出・精製等の分野で盛んに研究がされている。例として、コーヒーにおけるカフェイン抽出や、廃棄物の分離・抽出等が挙げられる。

#### 【0030】

また、超臨界流体中に、所望の物質を溶解し、急速膨張〔RESS 法 (Rapid Expansion of Supercritical Solution)〕させたり、貧溶媒や界面活性剤を添加したりすることで、超臨界流体中における溶質分の溶解度が大幅に低下し、この作用によって溶解していた物質が析出することを利用した微粒子の作製等も行われている。

#### 【0031】

超臨界流体を用いて、微粒子を作製する方法としては、例えば上記特許文献 8 に記載されている技術がある。この方法は、あくまで現像剤に外添される微粒子の製造方法に関するものであり、現像剤自身の製造方法については、何ら記載されていない。

#### 【0032】

本発明者らは、超臨界流体に関する前述のような性質に着目し、これを現像剤作製への適用を種々試みた。そして、前述したように現像剤を用いる電子写真方式の画像形成装置における小型化を達成するのに、現像剤の着色力を高めることが重要である。この場合に、現像剤中の着色剤分量を増加させる際に着色剤成分の分散性を向上させなければならない。

#### 【0033】

ここで、減圧後の現像剤材料補給システムを備えているプロセスにおいて、着色剤成分と現像剤の結着樹脂成分とを反応容器中にて超臨界流体中に混合することにより、超臨界流体あるいは亜臨界流体の特徴である物質を良く溶かし、及び

、大きな拡散係数により、溶解した物質（着色剤成分）または混合した物質（微粒子の着色剤成分）が、上記物質の凝集を防止しながら、均一に分散する。この作用により着色剤成分は超臨界流体において良好な分散状態となる。

#### 【0034】

この後、反応容器内の超臨界流体を、例えば減圧することにより、溶解していた溶質成分が析出してくる。このとき、RESS法等の方法によって、超臨界流体における、溶質の溶解度を急速に低下させると、溶解していた結着樹脂成分が微粒子状となって析出する。この際、超臨界流体中で顔料が良好な分散状態となっているため、結着樹脂成分の微粒子中に着色剤成分が均一に分散された状態で、微粒子状の現像剤を得ることができる。

#### 【0035】

上記超臨界流体として使用可能な物質としては、例えば、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CF}_3\text{H}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{OH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

#### 【0036】

上記結着樹脂成分としては、現像剤に用いられる樹脂であれば特に限定されないが、例えば、ポリスチレン、スチレン／ブタジエン共重合体、スチレン／アクリル共重合体などのスチレン系樹脂や、ポリエチレン、ポリエチレン／酢酸ビニル共重合体、ポリエチレン／ビニルアルコール共重合体などのエチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂、また、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、アリルフタレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、マレイン酸系樹脂等を用いることができる。上記結着樹脂成分の、上記結着樹脂成分の、重量平均分子量は、 $1 \times 10^3$ から $1 \times 10^6$ の範囲内が望ましい。

#### 【0037】

上記着色剤成分としては、有機顔料や無機顔料等が含まれる。例えば、カーボンブラックや、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリンイエロー、メチレンブルー、デュポンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、ローズベンガル、ジスアゾイエロー、カーミン6B、キナクリドン系顔料等が挙げられる。上記顔料の

粒子径（1次粒子）は、40nm～400nm、好ましくは、100nm～200nmである。

#### 【0038】

また、超臨界流体に混合する上記の結着樹脂成分や着色剤成分に加え、超臨界流体あるいは亜臨界流体と溶質間との親和力を高めるために、添加助剤（エントレーナー）を加えてもよい。

#### 【0039】

上記添加助剤としては、使用する超臨界流体の物質と、混合する溶質との組み合わせにもよるが、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等）や、ケトン類（メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサノン等）や、エーテル類（ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、炭化水素類（トルエン、ベンゼン、シクロヘキサノール等）や、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルアセテート、アルキルカルボン酸エステル等）や、ハロゲン化炭化水素類（クロロベンゼン、ジクロロメタン等）や、水、アンモニア等が挙げられる。ただし、水やアンモニアを添加助剤として用いる場合は、水、アンモニアを超臨界流体あるいは亜臨界流体として用いないときである。

#### 【0040】

次に、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、現像剤材料を担持し、溶解成分のみが反応容器内の超臨界流体あるいは亜臨界流体中に溶解・分散させる機構についての説明を行う。

#### 【0041】

本発明にかかる上記操作方法及び装置の一例について説明する。本発明の現像剤を作製するための製造装置としては、例えば図1に示すような構成が挙げられる。まず、超臨界流体とする物質が充填されたガスボンベ1より、反応容器7に向けガスが供給される。このガスは加圧ポンプ2により所望の圧力に高められる。また、エントレーナー（添加助剤）3も同様に加圧ポンプ4で所望の圧力まで高められる。これら高圧ガスやエントレーナー3はバルブ5、6を介して反応容器7に送られる。このとき、図示しないが、予熱コイル等で高圧ガスを所望の温度近くまで温調してもよい。また、反応容器7へ導入する前に、超臨界ガスと

エントレーナー 3 とを図示していないが予め別の容器中で混合しておいてもよい。

#### 【0042】

反応容器 7 中には、現像剤材料となる結着樹脂成分と着色剤成分を封入しておき、この反応容器 7 は例えばヒーター 10 やあるいは図示していないが恒温水槽等で所望の温度となるよう構成されている。また、前記のバルブ 5、6 により、反応容器 7 内は所望の圧力となるように調整される。これら温度、圧力は温度計 9、圧力計 11 によりモニターされる。

#### 【0043】

このようにして反応容器 7 中には、超臨界状態となった超臨界流体、エントレーナー、結着樹脂成分、着色剤成分が混合された状態となる。このとき、必要に応じて、図示していないが、攪拌装置（例えば、プロペラ状の攪拌装置等）にて反応容器 7 内を攪拌してもよい。

#### 【0044】

反応容器 7 からノズル 15 までの接続機構、及びノズル 15 自体は、予熱コイル等で高圧ガスを所望の温度近くまで温調できる。さらにノズル 15 の出口付近に温度計を設置し、それによりモニターすることができる。

#### 【0045】

このような状態を維持し、図 1 に示す減圧バルブ 12 を開くことによって、反応容器 7 内の超臨界流体が急速膨張する。このとき、超臨界流体中に溶解していた各溶質の溶解度は、それぞれ著しく低下し、その結果、各溶質が微粒子状にそれぞれ析出する。

#### 【0046】

この工程において、着色剤成分および結着樹脂成分と、エントレーナー及び超臨界流体との間での親和性、及び、反応容器 7 の圧力調整条件を適切に設定することで、微粒子状に析出した結着樹脂成分中に、さらに着色剤成分がほぼ均一に分散した状態にて抱埋された状態となっている現像剤微粒子を得ることができる。これら現像剤微粒子は、ノズル 15 を介して、粒子捕集箱 17 にて採取され、 $3\mu\text{m} \sim 7\mu\text{m}$  の体積平均粒子径を有するものである。



## 【0047】

この後、このような現像剤に対し、必要に応じて、流動性等を調整するために、シリカ等の微粉体等を公知の手法（例えば、乾式のミキサー等）により外添処理し、最終の現像剤を作製してもよい。

以下、請求項に対応して、実施の形態と作用・効果を説明する。

## 【0048】

（請求項1）

従来の現像剤の製造方法では、現像剤組成物の不溶物が排出されることにより、凝集体が発生し、また析出過程においてはせん断力がかかることにより繊維状の生成物が析出する。

## 【0049】

少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とすることにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、不溶成分を捕捉することにより、溶解成分のみを反応容器内の超臨界流体あるいは亜臨界流体中に分散させることにより、疎粒の発生を防ぐことができ、所望の形状を有する粒子を生成することが可能である。

## 【0050】

（請求項2）

上記請求項1と同様に、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とすることにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、不溶成分を捕捉することにより、溶解成分のみを反応容器内の超臨界流体あるいは亜臨界流体中に分散させることにより、疎粒の発生を防ぐことができ、所望の形状を有する粒子を生成することが可能である。

## 【0051】

（請求項3）

現像剤材料を格納する機構においては、隙間の不均一な材料を使用すると不溶

成分をカットすることが出来ず、最終的に疎粒の発生を促す。本発明では前記現像剤材料担持体は、複数枚のメッシュにより構成することにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、メッシュを使用することにより、より均一な状態で溶出することから所望の粒子径をもつ現像剤を得ることが可能である。

#### 【0052】

(請求項4)

現像剤材料を超臨界流体あるいは亜臨界流体中に溶解させるには時間がかかり、生産効率を上げるための障害現像剤っている。本発明では前記現像剤材料担持体は攪拌機構を内部に取り込む構造になっている。本構成とすることにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、攪拌機構を前記現像剤材料担持体内部に取り込むことにより、超臨界流体あるいは亜臨界流体に対する現像剤材料の溶解速度をアップさせ、生産効率を上げることが可能である。

#### 【0053】

(請求項5)

現像剤材料を超臨界流体あるいは亜臨界流体中に溶解させるには時間がかかり、生産効率を上げるための障害現像剤っている。前記現像剤材料担持体は攪拌機構と共に回転する。本構成とすることにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、攪拌機構を前記現像剤材料担持体内部に取り込むことにより、超臨界流体あるいは亜臨界流体に対する現像剤材料の溶解速度をアップさせ、生産効率を上げることが可能である。

#### 【0054】

(請求項6)

前記現像剤材料担持体を攪拌機と同方向に回転させた場合、一方向に流体が流れ、攪拌効果が少ない場合がある。さらに本発明では前記現像剤材料担持体は攪拌機の回転方向に対して、逆回転している。本構成とすることにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、逆回転させることにより、超臨界流体と現像剤材料の接触頻度を多くすることにより、溶解速度をアップさせることが可能である。

#### 【0055】

(請求項7)

現像剤材料担持体と攪拌機構を別々にすることにより、デッドスペースが生まれ、洗浄する際に付着した現像剤材料がコンタミとして、装置内に残留する可能性がある。本発明では前記現像剤材料担持体を攪拌機構とする。本構成とすることにより、以下の作用・効果が生まれる。即ち、現像剤材料担持体が攪拌機構も兼ね備えることにより、反応容器内の部品点数をへらすことで、コンタミ等の影響を防ぐことが可能である。

#### 【0056】

##### 【実施例および比較例】

以下、本発明について具体的な実施例および比較例に基づき説明するが、本発明は以下の各実施例に限定されるものではない。

#### 【0057】

##### (現像剤製造例)

本発明に関わる現像剤の製造には、図1に示すような現像剤製造装置を用いる。反応容器7の容積は、例えば $1000\text{ cm}^3$ のものであり、反応容器7の内部に現像剤材料担持体8を有する。本製造例では、超臨界流体とするガスとして二酸化炭素を用いる。また、エントレーナーとしては、エタノール（一般的な試薬用の市販品である）を用いる。

#### 【0058】

結着樹脂成分としてはポリエステル系樹脂（三洋化成工業株式会社製、商品名：EP208）を50g、これを100重量部とした場合、顔料としてカーボンブラック（三菱化学株式会社製、商品名：MA100）を20重量部を反応容器7内に予め投入しておく。なお、常温・常圧条件下において、上記エントレーナーは、結着樹脂成分と非相溶な関係のものである。

#### 【0059】

ガスボンベ1より供給された、二酸化炭素ガスは加圧ポンプ2にて昇圧され、バルブ6を介して反応容器7に導入される。エントレーナー3であるエタノールも加圧ポンプ4を介して反応容器7に200ml導入する。

#### 【0060】

ここで、排出用の減圧バルブ12は閉じたままであり、高圧状態の二酸化炭素

導入により、反応容器 7 内の圧力が上昇する。また、ヒーター 10、13、14 にて反応容器 7 内、噴出機構温度、接続機構温度、さらに噴出機構出口付近温度を調整する。

#### 【0061】

反応容器 7 内の圧力が 7.3 MPa 以上にて、反応容器 7 内は超臨界状態となる。また、二酸化炭素の臨界温度は 304.6 K であり、これ以上に温度設定を行うことで超臨界状態となる。

#### 【0062】

この状態を、例えば 20 分間維持した後、減圧バルブ 12 を開けて、反応容器 7 内の混合溶液をノズル 15 より粒子捕集箱 17 内に排出することで急速膨張させると、略球状に析出した結着樹脂成分中に顔料がほぼ均一に分散されて含有された現像剤微粒子は捕集箱 17 内に堆積して捕集される。

#### 【0063】

このとき、上記混合溶液に含まれている超臨界流体としての二酸化炭素と、エントレーナーとしてのエタノールは、図示していない回収機構により二酸化炭素とエタノールとに互いに分離され、それぞれ再利用される。

#### 【0064】

本製造例では、常温・常圧条件下において、結着樹脂成分と非相溶なエントレーナーを使用しているため、仮に、得られた現像剤微粒子の表面にエントレーナーが微量付着していても、各現像剤微粒子同士の合一（つまり相互間での結合）が発生せず、微細な状態のままで現像剤微粒子を得ることができる。この後、流動性等を調整するためにシリカ（日本エアロジル株式会社製、商品名：R742）0.1重量部を公知の手法（例えば、乾式のミキサー等）により外添処理し、最終の現像剤を得る。

また、図 2 は、反応容器 7 の内部であり、図 2（a）は攪拌機構 18 を有し、図 2（b）は攪拌機構を内部に取り込んだ現像剤材料担持体 19 を有する。

#### 【0065】

##### （実施例 1）

前記現像剤材料担持体を 1 枚の 400 メッシュで構成すること以外は製造例と

同様にして行った。

#### 【0066】

反応容器 7 内の圧力が 7.3 MPa 以上にて、反応容器 7 内は超臨界状態となる。本実施例 1 では、各バルブ 5、6 を調整して反応容器 7 内の圧力を 20 MPa に設定し、反応容器 7 内の、少なくとも結着樹脂成分を溶解させた状態に設定する。

#### 【0067】

こうして作製された現像剤は、顔料の含有量が高く、かつ、顔料の分散性が優れていることから、少量でも所望の印字濃度が得られ、所定の印字枚数を得るのに必要な現像剤量も従来の現像剤（例えば公知の溶融混練粉碎法）を用いた場合に比べ、数分の 1 で済み、現像剤交換サイクルを短くすることなく、使い勝手の良い、小型の画像形成装置を提供することができる。

#### 【0068】

従来法（例えば公知の溶融混練粉碎法）で、本実施例のような高濃度の顔料を含有させて作製した現像剤の場合、画像品位としては地カブリの発生や、使用環境により現像剤帯電量の不安定さが増し、良好な画像形成装置が阻害される。

#### 【0069】

また、従来法では、長期使用により現像剤粒子が解砕して微粉が発生したり、粒径分布が変化し、画像品位が劣化したりするという不具合を生じる。しかしながら、本発明を適用した現像剤では、上記のような不具合を防止でき、良好な画像形成が安定して得られる。

#### 【0070】

（実施例 2）

前記現像剤材料担持体 8 は、3 枚の 400 メッシュにより構成されていること以外は製造例と同様にして行った。

#### 【0071】

（実施例 3）

前記現像剤材料担持体 8 は攪拌機構 18 を内部に取り込む構造になっていること以外は製造例と同様にして行った。

## 【 0 0 7 2 】

## (実施例 4)

前記現像剤材料担持体 8 は攪拌機構 1 8 と共に回転することを特徴とする以外は製造例と同様にして行った。

## 【 0 0 7 3 】

## (実施例 5)

前記現像剤材料担持体 8 は攪拌機構 1 8 の回転方向に対して、逆回転していること以外は製造例と同様にして行った。

## 【 0 0 7 4 】

## (実施例 6)

前記現像剤材料担持体が攪拌機構を兼ね備えた構造 1 9 をとること以外は製造例と同様にして行った。

## 【 0 0 7 5 】

## [現像剤の収率及び評価]

実施例 1 ～ 6 で作成した各現像剤の収率については反応容器 7 への投入量に対するものとの比で求めた。

## 【 0 0 7 6 】

実施例 1 ～ 6 で作成した各現像剤 1 0 0 質量部に対し、平均粒径  $80\ \mu\text{m}$  のフェライトキャリアを配合し、現像剤濃度 4 % の二成分現像剤を作成した。得られた現像剤を、電子写真複写機（型番 AR-450M シャープ（株）製）によって、初期および原稿濃度 6 % の原稿を 1 0 0 0 0 枚連続複写したのちに、 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$  のべた画像の画像出しを行い、その画像部および非画像部の濃度を濃度計（型番 RD-918 マクベス社製）にて測定を行った。また、上記初期および 1 0 0 0 0 枚連続複写した後の現像剤を電子写真複写機の現像器内よりサンプリングし、その帯電量をブローオフ法によって測定した。更に、帯電安定性とは初期および 1 0 0 0 0 枚連続複写後における帯電量の変化率の少なさを示した。

## 【 0 0 7 7 】

画像濃度については、1.4 以上を「◎」（極めて良好）、1.4～1.2「○」（良好）、1.2 以下を「×」（不良）として 3 段階で評価した。

また、カブリについても0.8以下を「◎」（極めて良好）、1.2～0.8「○」（良好）、1.2以上を「×」（不良）として3段階で評価した。

【0078】

さらに、帯電安定性については、1万枚目の帯電量が初期の帯電量の100～80%の場合を「◎」（極めて良好）、80～60%を「○」（良好）、60%以下を「×」（不良）とし、3段階で評価した。

現像剤製造方法と収率及び画像品位の関係を表1、表2にまとめた。

【0079】

【表1】

現像剤製造方法と収率及び画像品位の関係

	収率 (%)	画像濃度		カブリ		帯電 安定性	総合 評価
		初期	1万枚目	初期	1万枚目		
実施例 1	42	◎	△	◎	△	◎	○
実施例 2	20	◎	△	◎	○	◎	○

【0080】

【表 2】

現像剤製造方法と収率及び画像品位の関係

	収率 (%)	画像濃度		カブリ		帯電 安定性	総合 評価
		初期	一万枚目	初期	1 万枚目		
実施例 1	42	◎	△	◎	△	◎	○
実施例 3	31	◎	○	◎	○	◎	○
実施例 4	53	◎	○	◎	◎	◎	○
実施例 5	60	◎	◎	◎	○	◎	○
実施例 6	65	◎	◎	◎	◎	◎	◎

## 【0081】

表 1 に示すように、不溶成分の飛び出しを規制すると画像濃度、カブリ、帯電安定性について良好であった。また、表 2 に示すように、溶解成分を効率よく溶出させることで、画像濃度、カブリ、帯電安定性について極めて良好であった。

## 【0082】

## 【発明の効果】

本発明により、現像剤中の着色剤の分散性を一次粒子レベルまで高分散させ、均一な微粒子形状で、粒径分布の狭い現像剤を得ることができるとともに、反応容器を開閉することなく連続的に生産できる生産効率の良い現像剤製造方法、及び現像装置が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明の現像剤製造に用いる現像剤製造装置の模式図である。

## 【図 2】

本発明の現像剤製造に用いる現像剤製造装置の高圧セルの内部模式図である。

## 【図 3】



本発明の現像剤と粉碎法による現像剤の粒径分布の比較を示すグラフである。

【図 4】

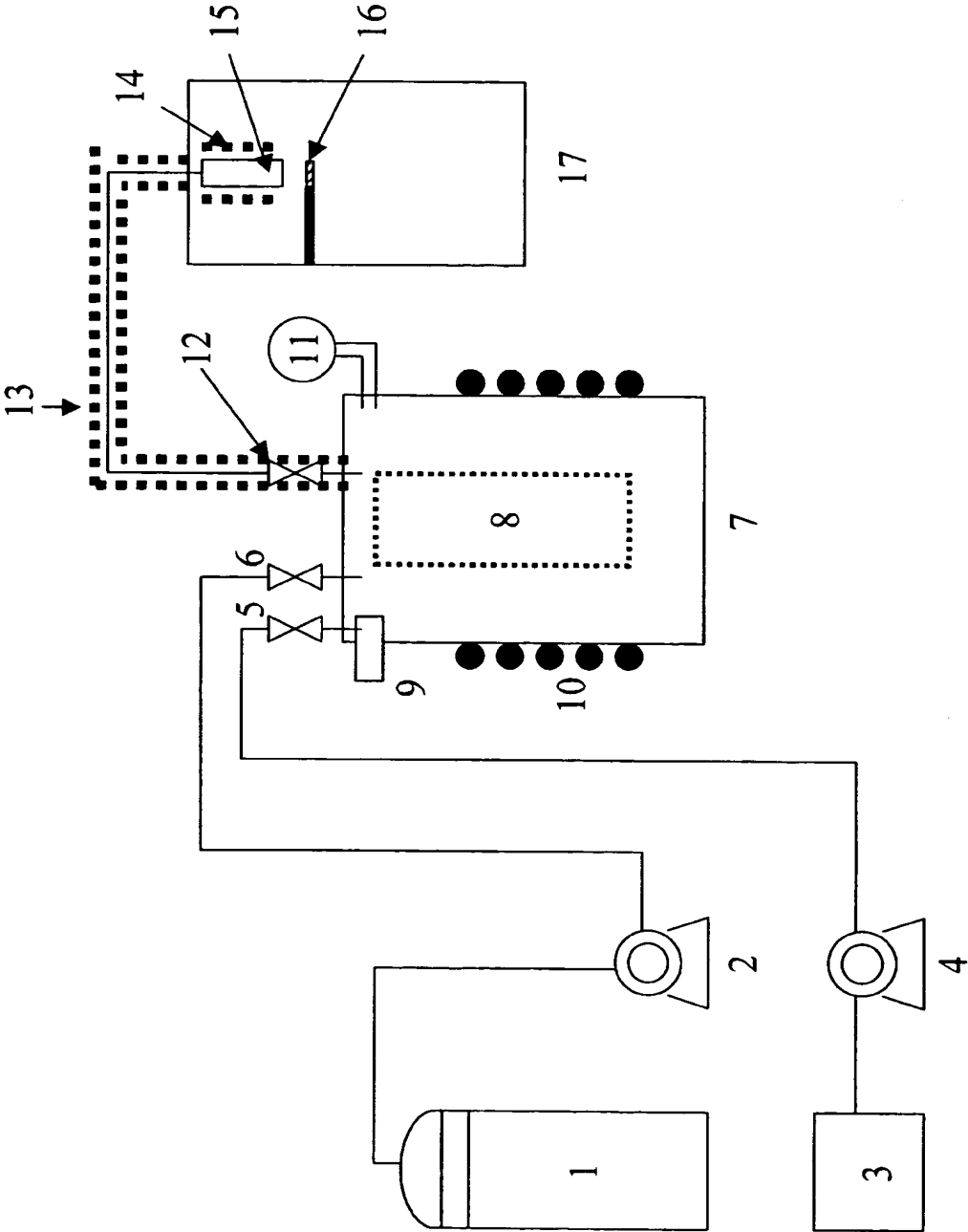
本発明に関わる実施例 3 に示した現像剤の TEM 観察結果の概略図であって、(a) は粉碎法による現像剤製造の場合、(b) は超臨界法による現像剤製造の場合を示す。

【符号の説明】

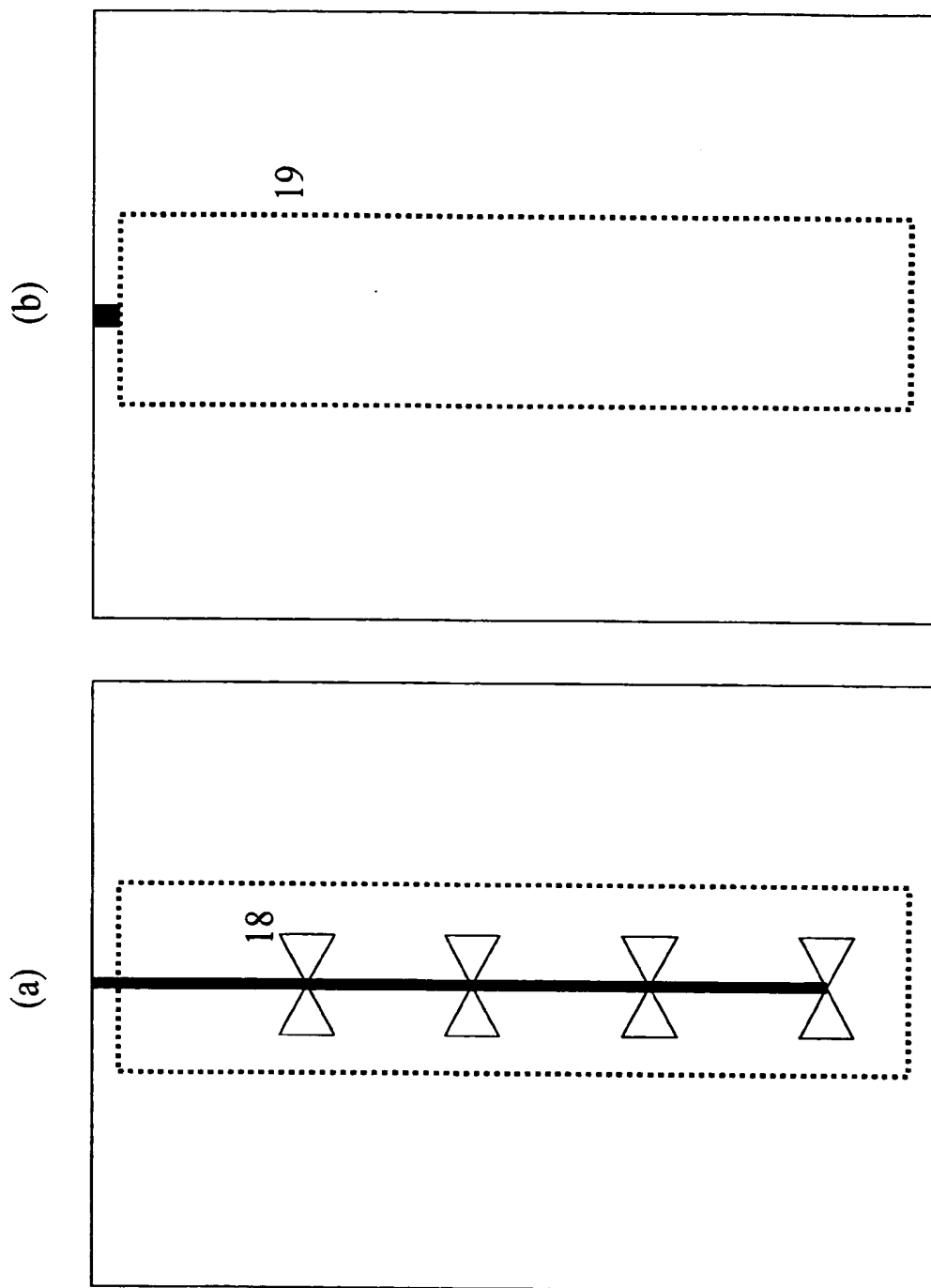
1 ; ガスボンベ、2 ; 加圧ポンプ、3 ; 高圧ガスやエントレーナー（添加助剤）、4 ; 加圧ポンプ、5, 6 ; バルブ、7 ; 反応容器、8 ; 現像剤材料担持体、9 ; 温度計、10 ; ヒーター、11 ; 圧力計、12 ; 減圧バルブ、13, 14 ; ヒーター、15 ; ノズル、16 ; 温度計、17 ; 粒子捕集箱、18 ; 攪拌機構、19 : 攪拌機構を内部に取り込んだ現像剤材料担持体、20 ; ワックス成分、21 ; 結着樹脂成分、22 ; 着色材成分。

【書類名】 図面

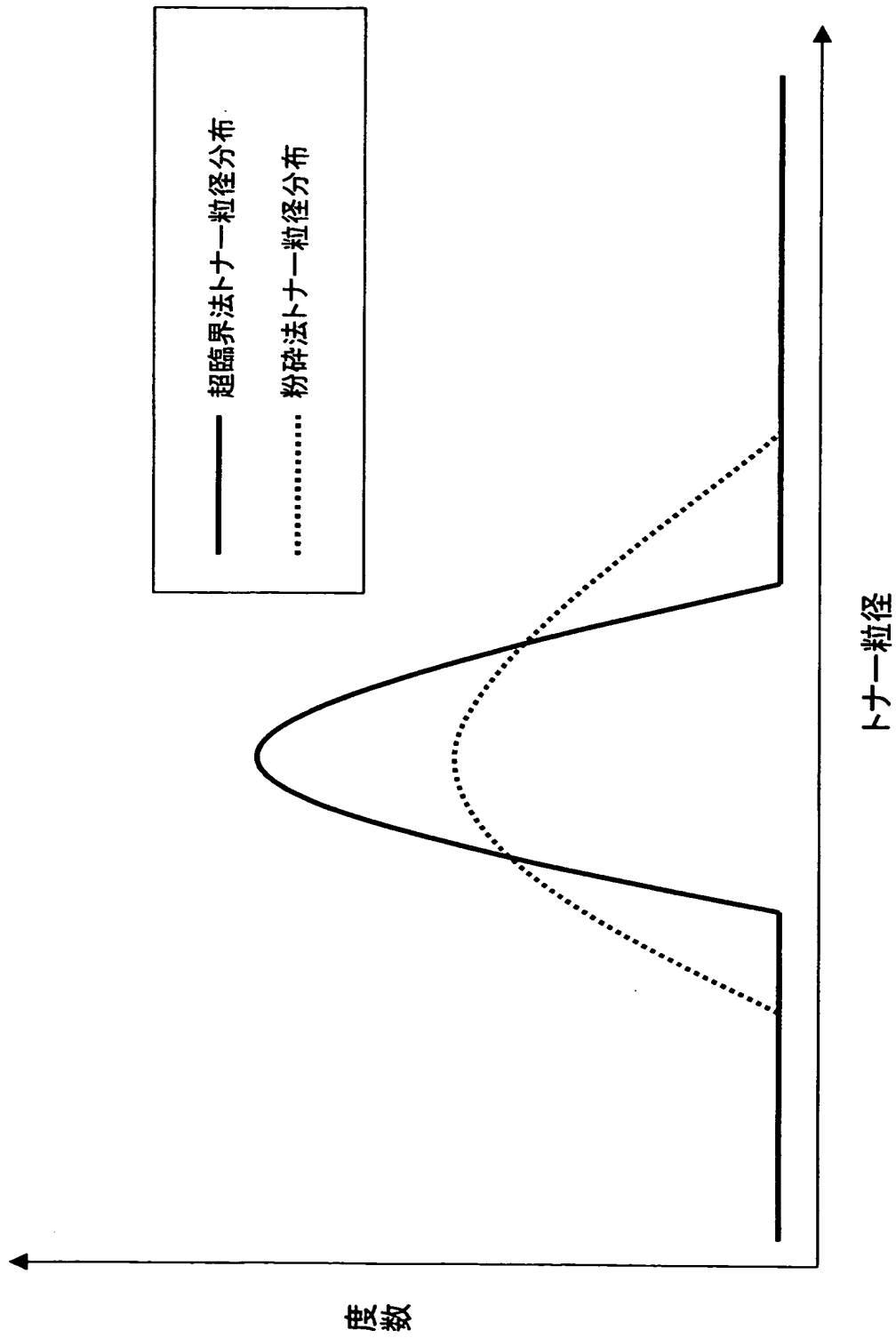
【図 1】



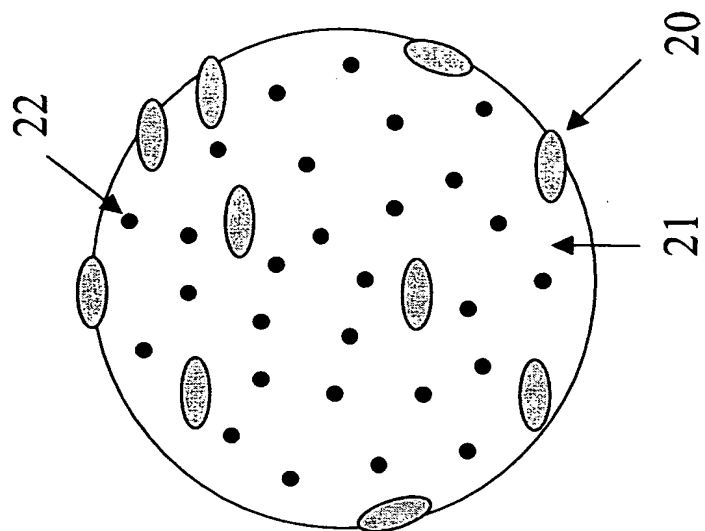
【図 2】



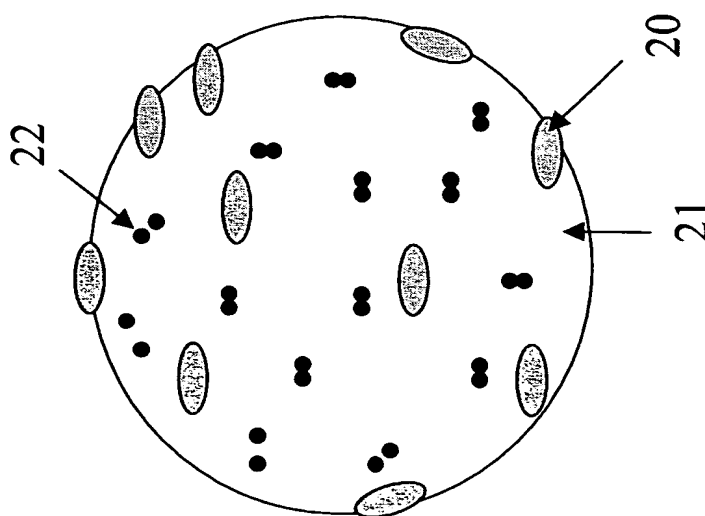
【図 3】



【図 4】



(b) 超臨界法によるトナー



(a) 粉碎法によるトナー

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 現像剤中の着色剤の分散性を一次粒子レベルまで高分散させ、均一な微粒子形状で、粒径分布の狭い現像剤を得ることができるとともに、反応容器を開閉することなく連続的に生産できる生産効率の良い現像剤製造方法及び製造装置を提供する。

【解決手段】 結着樹脂成分を、超臨界流体中あるいは亜臨界流体中にて溶解して、着色剤成分と混合し、上記超臨界流体中あるいは亜臨界流体中における結着樹脂成分の溶解度を低下せしめて、上記結着樹脂成分を、結着樹脂成分の内部に着色剤成分を分散させながら粒子状に析出させることを特徴とする現像剤の製造方法で、少なくとも攪拌機構と溶解成分の排出機構を持った反応容器内において、被処理物の通過を阻止して超臨界流体あるいは亜臨界流体の通過を許容するメッシュからなる現像剤材料担持体を有することを特徴とする現像剤の製造方法、及び製造装置。

【選択図】 図 1

特願 2003-028528

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

氏 名

シャープ株式会社